

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

jc821 U.S. PTO
09/094036
06/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年 6月29日

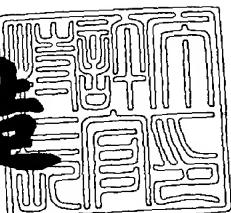
出願番号
Application Number: 特願2000-195741

出願人
Applicant(s): 株式会社村田製作所

2001年 5月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3044273

【書類名】 特許願

【整理番号】 100127

【提出日】 平成12年 6月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 高田 雅親

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 田中 覚

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 宮崎 信

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックスラリー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物であって

前記水溶性アクリルバインダは、数平均分子量が10000～100000であり、かつ水中での慣性自乗半径が100nm以下であることを特徴とする、セラミックスラリー組成物。

【請求項2】 前記水溶性アクリルバインダは、ホモ重合体状態では常温常圧下で水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルが91.0～99.0重量%、ならびにカルボン酸含有不飽和モノマーが1.0～9.0重量%含まれる、反応性モノマーの共重合体である、請求項1に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項3】 前記アクリル酸アルキルエステルおよび前記メタクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が1～8のものである、請求項2に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項4】 前記アクリル酸アルキルエステルは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートから選ばれた少なくとも1種である、請求項2または3に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項5】 前記メタクリル酸アルキルエステルは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、および2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれた少なくとも1種である、請求項2または3に記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項6】 前記カルボン酸含有モノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸を含む不飽和カルボン酸、マレイン酸、イタコン酸およびフマル酸を含む不飽和二官能カルボン酸、ならびにそれらのハーフエステルから選ばれた少なくと

も1種である、請求項2ないし5のいずれかに記載のセラミックスラリー組成物。

【請求項7】 前記水溶性アクリルバインダは、中和されることによって塩にされた状態で含まれる、請求項1ないし5のいずれかに記載のセラミックスラリー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、セラミックグリーンシートを作製する際に用いられるセラミックスラリー組成物に関するもので、特に、セラミック原料粉末をスラリー化するために用いられるバインダの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子部品の小型化、軽量化および高密度化の要求に対応して、セラミックグリーンシート上に電極のような内部導体膜を形成し、これらセラミックグリーンシートを積み重ねて圧着し、それによって、生の積層体を得た後、この生の積層体を焼成することによって、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック成分と内部導体膜に含まれる導電成分とを同時に焼結させる、といった製造方法によって製造される、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品の種類や生産量は、拡大し続けている。

【0003】

このような積層セラミック電子部品を製造するために用いられるセラミックグリーンシートは、通常、より薄層化されることが要求されている。他方、セラミックグリーンシートは、より厚肉化されることが要求されることもある。いずれにしても、セラミックグリーンシートは、その厚みのばらつきが小さく、また、ポア等がなく、そこに含まれるセラミック原料粉末の分散性に優れていることが重要である。この点に関して、セラミックグリーンシートを成形するにあたって、造粒されたセラミック原料粉末を乾式プレス成形するよりも、湿式によるシート成形方法を適用する方が有利である。

【0004】

シート成形方法においては、セラミック原料粉末を含むセラミックスラリーが用意されるが、このようなセラミックスラリーを作製するため、従来、ポリビニルブチラール等をバインダとして用い、溶剤としては、アルコールや芳香族系溶剤等の有機溶剤が用いられている。

【0005】

そのため、爆発や火災の危険が絶えず付きまとうとともに、人体に対して臭気、毒性等が及ぼされるといった、安全衛生上の問題がある。そのため、このような安全衛生上の対策を必要とし、結果として、セラミックグリーンシートの製造コストが上昇するという問題を引き起こしている。

【0006】

これらの問題を解決するため、水溶性アクリルバインダを用いることが提案されている。また、このような水溶性アクリルバインダの中でも、疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダは、疎水性成分を含むセラミック原料粉末に吸着しやすく、そのため、分散性に優れた理想の分散系をもたらすことができるとしている。また、得られたセラミックグリーンシートは吸湿しにくくなり、雰囲気湿度による劣化が小さくなる、という利点も有している。また、シート強度や伸び率については、ポリビニルブチラール等の有機系バインダを用いた場合と同等のものが得られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダは、溶解粘度が高く、スラリーとした場合の粘度も高くなる。そのため、スラリーの流動性が低下し、分散性が悪くなり、均質なセラミックグリーンシートを得ることが困難である。

【0008】

この問題を解決するため、水の添加量を増やしたり、バインダの分子量を小さくしたりすることによって、溶解粘度を低下させ、応じて、スラリーの粘度を低下させる方法が提案されている。

【0009】

しかしながら、上記の方法による場合、水の添加量を増やしたことにより、たとえば厚み $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上のセラミックグリーンシートを成形すると、乾燥性が低下し、それによって、得られた積層セラミック電子部品においてクラックが発生したり、また、バインダ分子量を小さくしたことにより、セラミックグリーンシートの引張強度や伸び率等の機械的特性が低下したりする、という問題に遭遇する。

【0010】

そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得るセラミックスラリー組成物を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この発明は、セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物に向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、水溶性アクリルバインダとして、数平均分子量が10000～100000であり、かつ水中での慣性自乗半径が100nm以下であるものを用いることを特徴としている。

【0012】

このようなセラミックスラリー組成物によれば、疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダの分子量を低下させずに、バインダの溶解粘度のみを低下させ、粘度が低いセラミックスラリーを得ることができ、また、そのスラリーの分散性および流動性が良好であり、セラミックグリーンシートを得るための成形性に優れ、高密度のセラミックグリーンシートを得ることができ、また、セラミックグリーンシートの乾燥性に優れたものとすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

この発明に係るセラミックスラリー組成物は、前述したように、セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合することによって得られるものである。この水溶性アクリルバインダは、数平均分子量が10000～100000

0であり、かつ水中での慣性自乗半径が100nm以下である。

【0014】

上述した水溶性アクリルバインダは、ホモ重合体状態では常温常圧下で水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルが91.0～99.0重量%、ならびにカルボン酸含有不飽和モノマーが1.0～9.0重量部含まれる、反応性モノマーの共重合体であることが好ましい。

【0015】

上述したホモ重合体状態では水に溶解しないアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルは、そのモノマー状態でも基本的に水と相溶しにくいが、モノマーは常温で液体状態を示すものが多く、ホモ重合体に比べて、溶解性を判別しにくい。

【0016】

用いられるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が1～8のものが好ましい。

【0017】

アクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートから選ばれた少なくとも1種が有利に用いられる。

【0018】

また、メタクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、および2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれた少なくとも1種が有利に用いられる。

【0019】

また、前述したカルボン酸含有モノマーとしては、たとえば、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、マレイン酸やイタコン酸やフマル酸のよう

な不飽和二官能カルボン酸、あるいはそれらのハーフエステルが有利に用いられ、また、2種類以上のモノマーの混合物であってもよい。中でも、最も単純な構造であるアクリル酸やメタクリル酸が特に有利に用いられる。

【0020】

反応性モノマーの共重合体である水溶性アクリルバインダにおいて、そのホモ重合体が水に溶解しやすいモノマーをさらに共重合させてもよい。このような他の共重合可能なモノマーとしては、アルキル基にアルキレン基を有する(メタ)アクリレート、たとえばメトキシメチル(メタ)アクリレートや、アルキル基にアルキレングリコールを有するメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート($n = 2, 3, 4, 8, 24$)や、アルキル基に水酸基を有する、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等がある。

【0021】

さらに他の共重合可能なモノマーとして、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、スチレン、エチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、グリシジルメタクリレート等を用いることもできる。

【0022】

水溶性アクリルバインダは、中和されることによって塩にされると、水に対する溶解性が向上し、また、溶液のpHが中性になるため使いやすくなる。なお、バインダは、燃焼により残存する成分のないものが望ましいため、このように中和して塩にするためには、アンモニウムイオンを用いることが望ましい。このアンモニウムイオンを与えるため、アンモニア水を用いることが最も容易であるが、他の1級、2級、3級および4級の各有機アミンのいずれを用いてもよい。この有機アミンとして、たとえば、モノエタノールアミン(1級)、ジエタノールアミン(2級)、トリエタノールアミン(3級)等が挙げられる。

【0023】

水溶性アクリルバインダの数平均分子量(M_n)は、前述したように、10000~100000となるようにされる。この数平均分子量が10000未満であると、バインダの凝集力が弱く、セラミックグリーンシートの強度が低くなり

、他方、数平均分子量が1000000を超えると、バインダの溶解粘度やスラリーの粘度が高くなってしまう。

【0024】

また、水溶性アクリルバインダの水中での慣性自乗半径は、前述したように、100nm以下とされる。慣性自乗半径が100nmを超えると、バインダの溶解粘度やスラリーの粘度が高くなってしまう。

【0025】

上述のような条件を満足する限り、この発明に係るセラミックスラリー組成物に含まれる水溶性アクリルバインダは、公知の重合方法、好ましくは、溶液重合方法などの任意の方法によって製造することができる。

【0026】

また、この発明に係るセラミックスラリー組成物において、上述のような水溶性アクリルバインダを、任意の含有率をもって含有させることができるが、たとえば、セラミック原料粉末100重量部に対して、この水溶性アクリルバインダを、固形分として、1～25重量部、好ましくは、5～15重量部含有させることができる。

【0027】

また、セラミック原料粉末の材料としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガン等の酸化物系のものを用いることができる。

【0028】

また、セラミックスラリー組成物に、必要に応じて、たとえば、ポリエチレングリコールやグリセリン等の水溶性可塑剤や、分散剤、消泡剤、帶電防止剤等の成形助剤を含有させてもよい。

【0029】

【実施例】

(試料1～4)

まず、炭酸バリウム($BaCO_3$)および酸化チタン(TiO_2)を、1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥さ

せた。その後、温度1000℃にて2時間仮焼した後、粉碎し、それによってセラミック原料粉末を得た。

【0030】

また、以下の方法によって、水溶性アクリルバインダを得た。

【0031】

攪拌機、温度計、還流コンデンサ、滴下ロートおよびガス導入管を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、エタノール200gと純水50gと重合開始剤アゾビス(4シアノ吉草酸)2gとを仕込み、窒素ガス気流下で80℃の温度にまで昇温した。

【0032】

また、アクリル酸とアクリル酸メチルとを、試料1については、前者が0.5g、後者が99.5gの割合で混合し、試料2については、前者が1.0g、後者が99.0gの割合で混合し、試料3については、前者が5.0g、後者が95.0gの割合で混合し、試料4については、前者が9.0g、後者が91.0gの割合で混合し、それぞれ、合計100gとなるようにした。

【0033】

これら試料1～4に係る混合物を、それぞれ、前述した滴下ロートから2時間かけて滴下し、1時間保温した後、還流させて2時間で重合を完結させた。

【0034】

次に、得られた各共重合体をアンモニア水で中和した。さらに、純水を毎分2ミリリットル加えながら、2時間かけて、エタノールを水との共沸により留去して、固体分濃度20.0重量%の水溶性アクリルバインダを得た。

【0035】

次に、先に準備したセラミック原料粉末を100重量部と、ポリアクリル酸アンモニウム分散剤(Mn:1000)を固体分で0.5重量部と、水溶性アクリルバインダを固体分で7重量部と、可塑剤としてのエチレングリコールを2重量部と、純水を総計で70重量部とを、直径5mmのジルコニア製玉石650重量部とともにボールミルに投入し、20時間、湿式混合を行なって、セラミックスラリー組成物を得た。

【0036】

そして、このセラミックスラリー組成物に対してドクターブレード法を適用することにより、厚み約30μmのセラミックグリーンシートを成形した。次いで、このセラミックグリーンシートの乾燥を、80°Cで30分間行なった。

【0037】

(試料5)

上述した試料1～4に係る水溶性アクリルバインダに代えて、これら試料1～4の場合と同様の合成方法を適用して、アクリル酸10.0gとアクリル酸メチル90.0gとを混合し、反応させた、疎水性モノマーを主成分とする水溶性アクリルバインダ(M_n :50000)を用いた点を除いて、試料1～4と同様の条件で同様の操作を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。

【0038】

(試料6)

試料1～4に係る水溶性アクリルバインダに代えて、これら試料1～4の場合と同様の合成方法を適用しながら、アクリル酸10.0gとアクリル酸メチル90.0gとを混合し、エタノール100%溶媒中で反応させた疎水性モノマーを主成分とする低分子水溶性アクリルバインダ(M_n :6000)を用いた点を除いて、試料1～4の場合と同様の条件および操作を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。

【0039】

このようにして得られた試料1～6の各々に係る水溶性アクリルバインダ、セラミックスラリー組成物またはセラミックグリーンシートについて、以下の表1に示すような各項目の評価を行なった。

【0040】

【表1】

試料番号	1	2	3	4	5	6
	アクリル酸量(重量%)					
	0.5	1	5	9		
バインダ溶解粘度 [mPa·s]	4	5	8	1000	15000	25
数平均分子量 M _n	43000	51000	52000	52000	50000	6000
絶対重量平均 分子量	730000	660000	450000	250000	88000	11000
慣性自乗半径 [nm]	測定不可	15	30	100	70	15
第2ビリアル係数 [X10 ⁻³]	0.23	0.25	0.30	2.00	3.00	3.40
スラリー粘度 [mPa·s]	8	9	12	200	1000	15
シート成形密度 [g/cm ³]	3.50	3.60	3.62	3.58	3.52	3.50
シート引張強度 [Mpa]	1.00	1.50	2.70	4.50	4.85	3.70
シート伸び率 [%]	30.0	40.0	20.0	13.0	12.0	3.6
乾燥時間 [秒]	70	80	90	150	180	100
判定	×	○	○	○	×	×

【0041】

表1において、「数平均分子量」は、各水溶性アクリルバインダについて、溶媒としてテトラヒドロフラン、標準物質としてポリスチレンをそれぞれ用いて、GPC（ゲルパーミションクロマトグラフィ）により測定したものである。

【0042】

また、「絶対重量平均分子量」、「慣性自乗半径」および「第2ビリアル係数」は、各水溶性アクリルバインダについて、水溶媒で2.0g/リットル、4.0g/リットルおよび6.0g/リットルに濃度をそれぞれ調整し、光散乱強度測定により求めたものである。ここで、「絶対重量平均分子量」は、水溶液中で

の分子凝集体の分子量を表わしている。「慣性自乗半径」は、分子の水溶液中の大きさを表わしている。「第2ビリアル係数」は、水との相互作用を表わし、数値の小さい方が、水に対して溶けにくいことを表わしている。

【0043】

「シート成形密度」は、成形したセラミックグリーンシートを、50mm×70mmの大きさを有する四角形状に打ち抜き、その平均厚みを求めるによつて、体積を算出し、測定した重量からこの体積を除して算出したものである。分散性が優れるほど、「シート成形密度」の値が大きくなる。

【0044】

「シート引張強度」および「シート伸び率」は、セラミックグリーンシートの均質性やバインダの強靭性の指標となるもので、これら「シート引張強度」および「シート伸び率」がともに大きい方が望ましい。これらは、上述のように打ち抜かれたセラミックグリーンシートの両端を引張試験機のチャックによって固定し（チャック間隔：30mm）、一定速度（10mm/分）で引張ることによつて測定される。より特定的には、「シート引張強度」は、試料となるセラミックグリーンシートが切断される直前の引張強度の最大値をもって表わされる。また、「シート伸び率」は、シート伸びをチャック間隔で除して算出された数値をもって表わされる。分散性が高いほど、また、バインダが強靭であるほど、これらの数値が大きくなる。

【0045】

「乾燥時間」は、試料1～6に係る各セラミックスラリーについて、水を添加することによつて、スラリー粘度を同一に調整したものを、130℃の温度で乾燥するのに要した時間を測定したもので、水分の変化量が0.15mg/分以下となった時点をもって乾燥の終了とした。

【0046】

表1からわかるように、試料1～4によれば、試料5のように、疎水性成分を主成分とする従来の水溶性アクリルバインダの欠点であったスラリー粘度が高くかつ同一粘度に調整したときの乾燥時間が遅いことが改善されている。

【0047】

また、試料1～4によれば、試料6のように、スラリー粘度を低下させるために分子量を低下させた従来の水溶性アクリルバインダの欠点であった、シート引張強度およびシート伸び率がともに低下することが改善されている。

【0048】

特に、試料2～4のように、アクリル酸量を1.0～9.0重量%にすることにより、数平均分子量(M_n)が低下しないため、シート成形密度やシート引張強度やシート伸び率や乾燥時間のようなセラミックグリーンシートの機械的特性が低下しない。また、これら試料2～4によれば、共重合体分子の水中での溶解性が低下し、水中での溶解状態が凝集した構造をとり、分子間の相互作用が低下し、慣性自乗半径が100nm以下になることにより、バインダの溶解粘度とスラリー粘度とが低下していることがわかる。

【0049】

なお、試料1のように、アクリル酸量が1重量%未満にされると、数平均分子量(M_n)の低下が見られる。

【0050】

【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、水溶性アクリルバインダの数平均分子量を10000～100000とし、同じく水溶性アクリルバインダの水中での慣性自乗半径を100nm以下とすることにより、当該水溶性アクリルバインダの溶解粘度およびこれを用いて得られたセラミックスラリー組成物の粘度を低下することができ、そのため、このセラミックスラリー組成物を用いて成形されたセラミックグリーンシートの成形密度、引張強度および伸び率の低下を生じないようにすることができるとともに、セラミックスラリー組成物の粘度を、従来のものと同一に調整しようとするとき、添加されるべき水分量を減らすことができるので、セラミックグリーンシートの乾燥時間を短縮することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 疎水性成分を主成分とする水溶性アクリルバインダの分子量を低下させずに、溶解粘度のみを低下させることによって、粘度が低く、分散性、流動性および成形性が良好であり、高密度かつ乾燥性に優れたセラミックグリーンシートが得られる、セラミックスラリー組成物を提供する。

【解決手段】 セラミック原料粉末と水溶性アクリルバインダと水とを混合してなる、セラミックスラリー組成物において、水溶性アクリルバインダの数平均分子量を10000～100000とし、水中での慣性自乗半径を100nm以下とする。好ましくは、このバインダを、ホモ重合体状態では水に溶解しないアクリル酸（メタクリル酸）アルキルエステルが91.0～99.0重量%、ならびにカルボン酸含有不飽和モノマーが1.0～9.0重量%含まれる、反応性モノマーの共重合体から構成する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
氏 名 株式会社村田製作所